

CONDUCTIVE PASTE

Publication number: JP8307029 (A)

Publication date: 1996-11-22

Inventor(s): MIURA KAZUHIRO; ITAGAKI MINEHIRO; YUHAKU SEI; BESSHO YOSHIHIRO

Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- **international:** H05K1/09; H05K1/09; (IPC1-7): H05K1/09

- **European:**

Application number: JP19950109650 19950508

Priority number(s): JP19950109650 19950508

Abstract of JP 8307029 (A)

PURPOSE: To provide conductive paste which becomes a very reliable and good-conditioned via electrode even if used on a very precise glass ceramic multilayer substrate which causes no contraction in the planar direction. **CONSTITUTION:** This paste includes an inorganic composition, a solvent, and an organic binder. The inorganic composition consists of 59.94-79.94wt.% of copper oxide, 0.05-0.10wt.% of oxide particles such as SiO₂, TiO₂, and a mixture of SiO₂ and TiO₂, and glass. In the paste, the inorganic composition is dispersed. Preferably, an average grain diameter of the oxide particles of SiO₂, TiO₂, or the mixture of SiO₂ and TiO₂ is 0.5-1.0mm, that of the copper oxide is 2.0-5.0&mu m, and that of the glass, an inorganic binder, is 1.0-4.0&mu m.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-307029

(43)公開日 平成8年(1996)11月22日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 5 K 1/09

識別記号 庁内整理番号
7511-4E

F I
H 0 5 K 1/09

技術表示箇所
Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全6頁)

(21)出願番号	特願平7-109650	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成7年(1995)5月8日	(72)発明者	三浦 和裕 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	板垣 峰広 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	祐伯 聖 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性ペースト

(57)【要約】

【目的】平面方向に収縮を起こさない高精度のガラス・セラミック多層基板に使用しても信頼性の高い良好な状態のピア電極となる導電性ペーストを得る。

【構成】酸化銅が59.94~79.97重量%、SiO₂もしくはTiO₂、またはSiO₂とTiO₂の混合物である酸化物粒子が0.05~0.10重量%、残部がガラスからなる無機組成物と、溶剤と有機バインダとを含有し、無機成分を分散させる。好ましくは、SiO₂もしくはTiO₂、またはSiO₂とTiO₂の混合物である酸化物粒子の平均粒径が0.5~1.0μm、酸化銅の平均粒径が2.0~5.0μm、無機バインダであるガラスの平均粒径が1.0~4.0μmである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化銅が 59.94 重量%以上 79.97 重量%以下、 SiO_2 もしくは TiO_2 、または SiO_2 と TiO_2 の混合物である酸化物粒子が 0.05 重量%以上 0.10 重量%以下、残部がガラスである無機組成物と、溶剤と有機バインダとを含有し、無機成分が分散していることを特徴とする導電性ペースト。

【請求項 2】 無機成分中の SiO_2 もしくは TiO_2 、または SiO_2 と TiO_2 の混合物である酸化物粒子の平均粒径が 0.05 μm 以上 0.1 μm 以下である請求項 1 記載の導電性ペースト。

【請求項 3】 無機成分中の酸化銅の平均粒径が 2.0 μm 以上 5.0 μm 以下である請求項 1 記載の導電性ペースト。

【請求項 4】 無機成分中のガラスの平均粒径が 1.0 μm 以上 4.0 μm 以下である請求項 1 記載の導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体LSI、チップ部品などを搭載し、かつそれらを相互配線する為のセラミック多層基板の各層の配線電極を接続するビアに適用する為の導電性ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体LSI、チップ部品等は小型、軽量化が進んでおり、これらを実装する配線基板も小型、軽量化が望まれている。このような要求に対して、セラミック多層基板は、要求される高密度配線が得られ、なお薄膜化が可能な事より、今日のエレクトロニクス業界において重要視されている。このセラミック多層基板に使用される電極材料としての導体組成物は、一般に導電性金属、無機酸化物、ガラス粉末が有機媒体中に分散されているペースト状組成物である。近年、低温焼結ガラス・セラミック多層基板の開発によって、使用できる導体材料では、銅が安価であり比抵抗が小さく半田濡れ性も優れている為、銅の電極材料の使用が望まれている。低温焼結ガラスセラミック多層基板に銅を使用する方法として、内層および最上層の配線に銅を用いる方法がある。導体抵抗、半田濡れ性、コストの点で最も良いが、すべて窒素などの中性雰囲気で焼成しなければ成らずその作製が困難である。そこで特開平3-20914号公報において、セラミック多層基板の作製にあたり、酸化銅ペーストを用い、脱バインダ工程、還元工程、焼成工程の3段階とする方法が提案されている。それは酸化銅を導体の出発原料とし多層体を作製し、脱バインダ工程は、炭素に対して充分な酸素雰囲気でかつ内部の有機バインダを熱分解させるに充分な温度で熱処理を行う。次に酸化銅を銅に還元する還元工程、基板の焼結を行なう焼成工程により成立している。これにより、焼成時の雰囲気制御が容易になり緻密な焼結体が得られるよ

うになった。

【0003】 一方、セラミック多層基板は焼成時に焼結に伴う収縮が生じる。この焼結に伴う収縮は、使用する基板材料、グリーンシート組成、粉体ロットなどにより異なる。これにより多層基板の作製においていくつかの問題が生じている。まず第1に、多層セラミック基板の作製において前述のごとく内層配線の焼成を行なってから最上層配線の形成を行なう為、基板材料の収縮誤差が大きいと、最上層配線パターンと寸法誤差の為内層電極との接続が行えない。その結果、収縮誤差を予め許容するように最上層電極部に必要以上の大きい面積のランドを形成しなければならず、高密度の配線を必要とする回路には使用が難しい。その為収縮誤差にあわせて最上層配線の為のスクリーン版をいくつか用意しておき、基板の収縮率に応じて使用する方法が取られることもある。この方法ではスクリーン版が数多く用意しなければならず不経済である。

【0004】 また最上層配線を内層と同時に焼成を行なえば大きなランドを必要としないが、この同時焼成法によっても基板そのものの収縮誤差はそのまま存在するので、基板への部品搭載時のクリーム半田印刷において、その誤差の為必要な部分に印刷できない場合が起り、また部品実装においても所定の部品位置とズレが生じる。

【0005】 これらの収縮誤差をなるべく少なくする為には、製造工程において、基板材料およびグリーンシート組成の管理はもちろん、粉体ロットの違いや積層条件（プレス圧力、温度）を十分管理する必要がある。しかし、一般に収縮率の誤差は ±0.5% 程度存在すると言われている。このことは多層基板にかかわらずセラミック、およびガラス・セラミックの焼結を伴うものに共通の課題である。そこで特開平5-102666号公報において、低温焼結ガラス・セラミックよりなるグリーンシートに電極パターンを形成したものを所望枚数積層し、この積層体の両面に前記低温焼結ガラス・セラミック基板材料の焼成温度では焼結しない無機組成物よりなるグリーンシートで挟み込むように積層し、前記積層体を焼成し、その後に焼結しない多層基板両面の無機組成物を取り除くという発明が提案された。これにより基板材料の焼結が厚み方向だけ起り、平面方向の収縮がゼロの基板が作製でき上記の様な様々な課題が解決できる。以上の事から平面方向の収縮が起ららない基板が作成されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ここには幾つかの課題がある。それは焼成時の基板収縮が厚み方向のみに起る為、従来の焼成方法に使用されているビア電極用ペースト状組成物では焼成後、ビア内部の電極が粗な膜構造になる、またはビア内部で柱状になりビア壁面と剥離するということである。従って、各層の配

線電極との接合が取ることが出来ない、外気との接触面積が多い為に電極の酸化がされやすくなり信頼性が低くなる等の問題がある。前述の様な問題の発生は、基板焼結と電極の焼結のマッチングがとれていないことが要因にあるが、ビア電極の緻密化の為導体組成を単純に増やしても、ガラス・セラミック多層基板焼成時に、基板焼結開始よりも導体材料の焼結の方が早く開始する為に基板が導体の焼結を抑えることが出来ず、焼成後ビア周辺の基板にクラックが発生してしまう。

【0007】また、平面方向の収縮がゼロの基板は、基板材料の焼結が厚み方向だけ起こるため、従来と同等の厚みの基板を得るには、出発のガラスセラミックグリーンシートを従来の $200\mu\text{m}$ よりも厚くする必要がある。しかし現在このシート厚みが $200\mu\text{m}$ より厚くなると印刷によるビア充填が悪くなり、焼成後緻密なビア導体膜を得ることが出来ない。このため、前述の高精度の平面方向の収縮を抑えたガラス・セラミック多層基板を使用するには、前記基板に適応したビア用の導電性ペーストが必要となる。

【0008】本発明は上記課題を解決するため、平面方向に収縮を起こさない高精度のガラス・セラミック多層基板を使用しても信頼性の高い良好な状態のビア電極となる導電性ペーストを供給することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の導電性ペーストは、酸化銅が59.94～79.97重量%、 SiO_2 もしくは TiO_2 、または SiO_2 と TiO_2 の混合物である酸化物粒子が0.05～0.10重量%、残部がガラスである無機組成物と、溶剤と有機バインダとを含有し、無機成分が分散していることを特徴とする。

【0010】前記構成においては、無機成分中の SiO_2 もしくは TiO_2 、または SiO_2 と TiO_2 の混合物である酸化物粒子の平均粒径が0.05～0.1 μm であることが好ましい。また前記構成においては、酸化銅の平均粒径が2.0～5.0 μm 、ガラスの平均粒径が1.0～4.0 μm であることが好ましい。

【0011】

【作用】本発明の導電性ペーストによれば、酸化銅が59.94～79.97重量%、 SiO_2 もしくは TiO_2 、または SiO_2 と TiO_2 の混合物である酸化物粒子が0.05～0.10重量%、残部が無機バインダであるガラスからなる無機組成物と、溶剤と有機バインダとを含有し、無機成分が分散していることにより、平面方向に収縮を起こさないガラス・セラミック多層基板を使用しても、ビア電極周辺の基板にクラックが発生する

ことが無く、かつビア電極が緻密な膜構造で、配線電極間の接合が正しくとることができ、厚いグリーンシートにもビア埋めが可能となる導電性ペーストを達成できる。

【0012】無機成分中の SiO_2 もしくは TiO_2 、または SiO_2 と TiO_2 の混合物である酸化物粒子の平均粒径が0.05～0.1 μm であるという本発明の好ましい例によれば、この微粒子の表面抵抗により導電性ペーストの粘度特性が、ビア埋め時に力をペーストに加えた時には低粘度となり、ペーストがビア中に埋まり力が加えられなくなった時点ではペーストはビア中に留まる高粘度となる。このためこれまでの $200\mu\text{m}$ のグリーンシートよりも厚いシートへのビア埋めも可能となり、焼成後も緻密な導体膜となる。また酸化銅の平均粒径が2.0～5.0 μm 、ガラスの平均粒径が1.0～4.0 μm であるという本発明の好ましい例によれば、焼成時ににおける銅の焼結を遅らせ、ガラス・セラミック基板焼結までは銅電極の焼結を抑え、基板焼結開始後に導体の焼結が始まる。

【0013】上記の結果としてビア電極が緻密な膜構造をとり、かつビア電極周辺の基板のクラックが発生せず、信頼性も良好となる。

【0014】

【実施例】以下本発明を実施例を用いて具体的に説明する。

(実施例1) ここで用いたペーストは、無機組成は酸化銅：65.0重量%（平均粒径 $5.0\mu\text{m}$ ）、 TiO_2 ：0.08重量%、ガラス： 34.92重量\% （日本電気硝子社製ホウケイ酸鉛ガラス、平均粒径 $4.0\mu\text{m}$ ）からなり、 TiO_2 の粒子径は表1に示す通りである。これらそれぞれの組成のミルベースを、溶剤（ α -ターピネオール、ペースト全体に対して15.5重量%）と有機バインダ（エチルセルロース、ペースト全体に対して1.2重量%）とともに、セラミック3本ロールにより適度な粘度になるように混練し、酸化銅ペーストを作製した。粘度は回転数10rpmで450000cps、20rpmで280000cps、10rpm/20rpmの比は1.60であった。なお、ペーストの粘度は10rpm/20rpmの比で1.2～2.0が特に好ましい。

【0015】次に低温焼成用ガラス・セラミックのグリーンシートの厚みを変えたものを用意し、それぞれに直径 $0.2\mu\text{m}$ にビア孔を開け、この孔に前記酸化銅ペーストを使用して、ビア埋めを行った。このビア埋め状態の評価を行った。

【0016】

【表1】

シート厚み (μm)	TiO ₂ 粒径 (μm)				
	0. 05	0. 10	0. 15	0. 20	0. 25
100	100%埋	100%埋	100%埋	100%埋	100%埋
200	100%埋	100%埋	100%埋	100%埋	100%埋
400	100%埋	100%埋	50%埋	50%埋	50%埋
800	100%埋	100%埋	30%埋	30%埋	30%埋

【0017】表1に示されるように、TiO₂の粒径が0. 05 μm 、0. 1 μm の時はシート厚みが800 μm でもビアペーストは完全に埋まっていた。このことから厚いシートも完全に埋まるペーストは、TiO₂の粒径が0. 05~0. 1 μm の時であった。

【0018】(実施例2)ここで用いたペースト組成

は、無機粉体には酸化銅(平均粒径3. 5 μm)、SiO₂(平均粒径0. 08 μm)、ガラスフリット(日本電気硝子社製ホウケイ酸ガラス、平均粒径2. 5 μm)を使用した。使用した無機粉体の配合比を表2に示す。

【0019】

【表2】

無機組成(重量%)			評価	
SiO ₂	酸化銅	ガラス	クラック	緻密性
0. 02	49. 98	50	有り	良好
0. 02	59. 98	40	有り	良好
0. 02	69. 97	30. 01	有り	粗悪
0. 02	79. 97	20. 01	無し	粗悪
0. 02	89. 97	10. 01	無し	粗悪
0. 05	49. 98	49. 97	有り	良好
0. 05	59. 97	39. 98	無し	良好
0. 05	69. 975	29. 975	無し	良好
0. 05	79. 97	19. 98	無し	良好
0. 05	89. 96	9. 99	無し	粗悪
0. 07	49. 97	49. 96	有り	良好
0. 07	59. 96	39. 97	無し	良好
0. 07	69. 95	29. 98	無し	良好
0. 07	79. 94	19. 99	無し	良好
0. 07	89. 94	9. 99	無し	粗悪
0. 10	49. 95	49. 95	有り	良好
0. 10	59. 94	39. 96	無し	良好
0. 10	69. 93	29. 97	無し	良好
0. 10	79. 92	19. 98	無し	良好
0. 10	89. 91	9. 99	無し	粗悪
0. 15	49. 93	49. 92	有り	良好
0. 15	59. 91	39. 94	有り	粗悪
0. 15	69. 90	29. 95	無し	粗悪
0. 15	79. 88	19. 97	無し	粗悪
0. 15	89. 87	9. 98	無し	粗悪
0. 20	49. 90	49. 90	有り	良好
0. 20	59. 88	39. 92	無し	粗悪
0. 20	69. 86	29. 94	無し	粗悪
0. 20	79. 84	19. 96	無し	粗悪
0. 20	89. 82	9. 98	無し	粗悪

【0020】前述の組成のミルベースを、溶剤(α -ターピネオール、ペースト全体に対して17. 0重量%)と有機バインダ(エチルセルロース、ペースト全体に対して2. 5重量%)とともに、セラミック3本ロールにより適度な粘度になるように混練し、酸化銅ペーストを作製した。粘度は回転数10 rpmで580000cps、20 rpmで450000cps、10 rpm/20 rpmの比は1. 28であった。

【0021】低温焼成用ガラス・セラミックのグリーンシート(厚さ約300 μm)に直径0. 2 μm のビア孔

を開け、この孔に前記酸化銅ペーストを使用して、ビア埋めを行った。このビア埋めを行ったグリーンシートを必要枚数積層し、両面にアルミナグリーンシートを積層する。この状態で熱圧着して厚さ約900 μm の積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が80°C、圧力は200 Kg/cm²であった。この積層体を箱型炉において空気中で500°C、2時間保持し有機バインダ除去を行ない、還元炉において水素と窒素の混合雰囲気中で350°C、2時間保持し還元を行ない、メッシュベルト炉において

純窒素中で950°C、1時間の焼成を行った。この焼成後の試料において、ビア内部の緻密性、ならびに焼成後の基板クラックの有無により性能評価を行った。

【0022】表2に示されるように、 SiO_2 添加量が0.02重量%の時では緻密性が良好で同時にクラック発生が無い状態を満足する酸化銅、ガラスの組成領域は無かった。 SiO_2 添加量が0.05重量%の時は、酸化銅：59.97～79.97重量%、ガラス：19.98～39.98重量%の時に緻密性が良く、かつクラック発生が無い状態であった。同じ様に SiO_2 添加量が0.07重量%の時は、酸化銅：59.96～79.94重量%、ガラス：19.99～39.97重量%の時、 SiO_2 添加量が0.10重量%の時は、酸化銅：59.94～79.92重量%、ガラス：19.98～39.96重量%の時に緻密性が良く、かつクラック発生が無い状態であった。 SiO_2 添加量が0.15、0.20重量%の時では緻密性が良好で同時にクラック発生の無い状態を満足するものは無かった。このことからビアの緻密性が良好で、クラックの無いものとなるのは、無機組成において酸化銅が59.94～79.97重量%、 SiO_2 が0.05～0.10重量%、無機バインダであるガラスが19.98～39.98重量%から構成されるときとなる。そしてこの中でもっとも良好な状態であったのは、酸化銅が69.95重量%、 SiO_2 が0.07重量%、ガラスが29.98重量%の時であった。

【0023】(実施例3)ここで用いたペースト組成は、無機粉体には酸化銅：72.56重量%、 TiO_2 ：0.06重量% (粒子径0.06 μm)、ガラスフリット (日本電気硝子社製ホウケイ酸ガラス) 27.38重量%を使用した。使用した酸化銅、ガラスの平均粒径を表3に示す。

【0024】

【表3】

粒径 (μm)		評価	
酸化銅	ガラス	クラック	緻密性
1.5	0.5	有り	粗悪
	1	無し	粗悪
	3	無し	粗悪
	4	無し	粗悪
	4.5	無し	粗悪
	5	無し	粗悪
2	0.5	有り	粗悪
	1	無し	良好
	3	無し	良好
	4	無し	良好
	4.5	無し	粗悪
	5	無し	粗悪
3	0.5	有り	粗悪
	1	無し	良好
	3	無し	良好
	4	無し	良好
	4.5	無し	粗悪
	5	有り	粗悪
5	0.5	有り	粗悪
	1	無し	良好
	3	無し	良好
	4	無し	良好
	4.5	無し	粗悪
	5	有り	粗悪
5.5	0.5	有り	粗悪
	1	有り	良好
	3	無し	粗悪
	4	無し	粗悪
	4.5	無し	粗悪
	5	有り	粗悪

【0025】表3に示すそれぞれの組成のミルベースを、溶剤 (ブチルカルビトールアセテート、ペースト全体に対して13.0重量%) と有機バインダ (ポリα-メチルスチレン、ペースト全体に対して1.6重量%)とともに、セラミック3本ロールにより適度な粘度になるように混練し、酸化銅ペーストを作製した。粘度は回転数10rpmで580000cps、20rpmで400000cps、10rpm/20rpmの比は1.45であった。

【0026】低温焼成用ガラス・セラミックのグリーンシート (厚さ約400 μm) に直径0.2 μmのビア孔を開け、この孔に前記酸化銅ペーストを使用して、ビア埋めを行った。このビア埋めを行ったグリーンシートを必要枚数積層し、両面にアルミナグリーンシートを積層する。この状態で熱圧着して厚さ約800 μmの積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が80°C、圧力は200Kg/cm²であった。この積層体を箱型炉において空気中で500°C、2時間保持し有機バインダ除去を行ない、還元炉において水素と窒素の混合雰囲気中で350°C、2時間保持し還元を行ない、メッシュベルト炉において純窒素中で950°C、1時間の焼成を行った。この焼成後の試料において、ビア内部の緻密性、ならびに焼成後の基板クラックの有無により性能評価を行った。

【0027】表3に示されるように酸化銅の平均粒径が1.5 μmでは電極焼結が進まず電極の膜構造が粗にな

った。そしてガラスの平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の時はいずれも基板にクラックが発生し、 $4.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ の時は、ビア電極膜が粗になった。このことから基板にクラックの発生が無く、かつ電極状態が密となるのは酸化銅の平均粒径が $2.0\sim5.0\text{ }\mu\text{m}$ 、ガラスの平均粒径が $1.0\sim4.0\text{ }\mu\text{m}$ で構成される時であった。

【0028】本実施例において、無機組成物に使用する SiO_2 の粒径は $0.08\text{ }\mu\text{m}$ であり、 TiO_2 の無機粉体に対する配合比は 0.06% 、 0.08% であったが、 SiO_2 、 TiO_2 の粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、無機粉体に対する配合比が $0.10\sim0.05\text{重量\%}$ である時には、 SiO_2 、 TiO_2 のどちらでも同様の効果が得られた。また SiO_2 と TiO_2 を混合して使用したときでも上記条件である時には同様の効果が得られた。混合比は必要に応じ任意に設定することができる。 SiO_2 と TiO_2 の粒径は同じでもよいし、互いに異なっていてもよい。

【0029】なお本実施例の導電性ペーストの溶剤及び有機バインダは一般の導電性ペーストの作製に用いられ

る公知の材料を任意に用いることができる。

【0030】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の導電性ペーストによれば、酸化銅が $59.94\sim79.97\text{重量\%}$ 、 SiO_2 もしくは TiO_2 、または SiO_2 と TiO_2 の混合物である酸化物粒子が $0.05\sim0.10\text{重量\%}$ 、残部が無機バインダであるガラスからなる無機組成物と、溶剤と有機バインダとを含有し、無機成分が分散していることにより、平面方向に収縮を起こさないガラス・セラミック多層基板に使用しても、ビア電極周辺の基板にクラックが発生することが無く、かつビア電極が緻密な膜構造で、配線電極間の接合が正しくとることが出来、厚いグリーンシートにもビア埋めが可能となる導電性ペーストを提供できる。

【0031】従ってビア電極が緻密な膜構造をとり、かつビア電極周辺の基板のクラックが発生せず、信頼性も良好となる。

フロントページの続き

(72) 発明者 別所 芳宏
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内